

Osservazioni sulla quantità di sostanza e sulla mole II. Breve storia di una grandezza fondamentale

Riassunto

In questa seconda parte della nostra ricerca sulla mole vengono affrontati gli aspetti storici del concetto di quantità di sostanza. Dall'antica necessità artigianale di effettuare delle misure che sottendono un concetto ancora privo di razionalizzazione viene brevemente ripercorsa l'evoluzione delle conoscenze chimiche che hanno da un lato permesso di fornire significato al concetto di quantità di sostanza e dall'altro reso necessaria la formalizzazione di un'unità di misura ufficiale per questa grandezza. Si vedrà infine come questa necessità, scarsamente compresa dai non chimici, abbia tardato ad essere realizzata dalle varie commissioni metrologiche competenti.

Abstract

In the second part of the research on the mole concept, we examine the historical aspects of the concept of quantity of substance. In many old industries and trades, it was necessary to find out relative values of quantity of substance, however the concept itself was hidden. The concept evolved with the chemical knowledge, and eventually, when it was possible to give a precise meaning to the concept of quantity of substance, it was necessary to formalize the relative unit of measurement. Lastly, this necessity was badly understood by non-chemists, so the formal and authoritative definition of mole was delayed by several competent metrological commissions.

1. Introduzione

Questa parte della nostra ricerca sulla quantità di sostanza e sulla mole ha avuto origine da una semplice constatazione. Mentre esistono testi

Dipartimento di Chimica Generale e Organica Applicata,
C.so M. D'Azeglio, 48 - Torino
francesca.turco@unito.it
luigi.cerruti@unito.it

Movembre - Dicembre 2002

FRANCESCA TURCO
LUIGI CERRUTI

famosi sulla storia del concetto di massa e del concetto di forza, la storia del riconoscimento della quantità di sostanza come grandezza fisica fondamentale non è ancora stata scritta. Si tratta di una constatazione assai semplice, che però non segnala soltanto una specie di 'buco' nell'enciclopedia filosofica della scienza, ma indica una mancanza più grave, quella dell'impegno epistemologico da parte della comunità dei chimici. La ricerca in storia della scienza è guidata spesso (quasi sempre) dalla rilevanza filosofica attuale o presunta di concetti, teorie, discipline. Vi sono così – valutando all'ingrosso – molte storie delle teorie fisiche, poche storie delle teorie chimiche, e pochissime storie delle pratiche sperimentali di tutte quante le discipline.¹ Tuttavia anche la chimica ha un discreto patrimonio storiografico, e per gli scopi didattico-educativi che ci prefiggiamo può servire da punto di partenza una rilettura di testi secondari e qualche 'saggio alla tocca' di testi primari. Sarà così messa a disposizione del lettore di *CnS* almeno una traccia dello sviluppo nel tempo della misura della quantità di sostanza.

Dato che si tratta essenzialmente di una ricognizione con finalità epistemologiche, e non di una ricerca storica vera e propria, in questa nota utilizzeremo nomi e simboli della chimica a noi contemporanea - con l'ovvia eccezione delle citazioni.

2. La quantità di sostanza degli artigiani e quella degli scienziati

2.1 Oro, polvere da sparo e whiskey, ...

Non è difficile trovare anche nel lontano passato tracce precise della necessità di conoscere la quantità di una certa sostanza presente in un campione. Questa necessità era tanto più acuta quanto più preziosa o utile era la sostanza che interessava. Consideriamo qui soltanto tre casi, il primo dei quali ha addirittura fornito una metafora, logora da secoli, a molte lingue naturali: la pietra di paragone.² Nessuna sostanza ha una storia più lunga, violenta e tragica dell'oro; nell'antichità egiziana e greco-romana intere popolazioni di schiavi erano

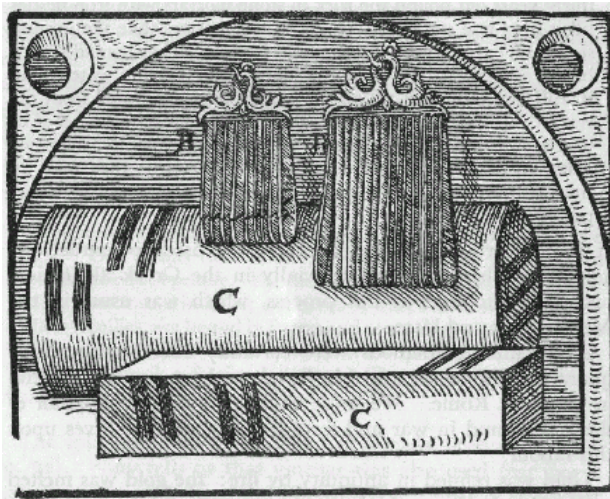


Fig.1 Aghi e pietre di paragone per determinare il tenore in oro di leghe con argento e rame

¹ Si potrebbe parlare di *invisibilità degli strumenti*; cfr. L. Cerruti, "Procedure conoscitive e culture disciplinari. Un'analisi storiografica", in: G. Battimelli, E. Gagliasso (a cura di), *Le comunità scientifiche fra storia e sociologia della scienza*, Quaderni della Rivista di Storia della Scienza, n. 2, 1992, pp. 83-122.

² Alla italiana [pietra di paragone] corrispondono termini 'sensibili' in francese, [pierres de touche], e in inglese [touch-stone], mentre in tedesco troviamo un più neutro [Prüfstein].

asservite all'estrazione di questo metallo 'nobile', ma la qualità dell'oro ottenuto era piuttosto variabile, per la presenza di rame e di argento, e non mancavano certamente i tentativi di imitazione truffaldina con leghe varie. Così si cominciò a stimare il contenuto di metallo prezioso di un campione strisciandolo su una pietra dura e nera (ad esempio diaspro), e confrontando il colore e l'aspetto dello striscio con quelli ottenuti nelle stesse condizioni da campioni con tenori diversi di oro, a partire dal più puro possibile nelle condizioni tecniche del luogo – o del tempo.

La Fig. 1 è tratta dal *De re metallica* di Agricola,³ edito nel 1556, e mostra la pietra di paragone accompagnata da 24 aghi numerati, ottenuti con oro purissimo e quantità note di rame, di argento o di entrambi.

La valutazione del tenore in oro con la pietra di paragone è giunta fino ai giorni nostri.[1]

Non più breve di quella dell'oro ma più varia è la storia del consumo di alcool (etilico, si intende), che ha accompagnato e rallegrato l'umanità a tutte le latitudini in cui è stato possibile far fermentare dei liquidi zuccherini. Il consumo di superalcolici, ossia di distillati, è più recente, e in Europa risale al medioevo. Il primo test in uso sembra essere consistito nell'inzuppare del liquore in esame uno straccio e nell'avvicinarlo ad una fiamma. Se lo straccio prendeva fuoco, il liquore era ritenuto soddisfacente. In

Inghilterra il test si perfezionò dopo l'introduzione della polvere da sparo. Si metteva un po' di polvere da sparo in un cucchiaino, la si ricopriva con il liquore in esame e si accendeva il campione. Se esaurita la fiamma la polvere esplodeva il liquore era ritenuto *proof spirit*, e cioè con metà del suo peso in alcool o più forte ancora (dopo altre prove con opportune diluizioni).[2] Le attuali legislazioni britannica e statunitensi divergono un po' sul valore attuale da assegnare al *proof spirit*, tuttavia con ottima approssimazione un *80 proof whisky* americano o irlandese contiene il 40% in peso di alcool.

Il terzo caso che ricordiamo è la misura della concentrazione di una soluzione mediante areometro, introdotta – o perfezionata – nel 1784 da Antoine Baumé (1728 - 1804), farmacista e chimico francese.[3] L'areometro di Baumé è del tipo detto *a peso costante*, in cui varia il volume della parte immersa dello strumento al variare della densità del liquido. Gli areometri di Baumé erano (e sono) strumenti dotati di graduazioni opportune che consentono di conoscere direttamente il titolo di una soluzione di acido, di alcool, di sale, di materie grasse del latte, ecc.; se posti nell'acqua pura il livello di galleggiamento coincide con lo zero della scala graduata. La graduazione è arbitraria, in gradi Baumé (°Bé) appunto, essa consente però di valutare la concentrazione di qualunque soluzione, sempre in termini di una stessa unità e con un unico strumento di misura (Fig. 2).

L'analisi dettagliata dei tre metodi citati sarebbe piuttosto interessante, per via delle così diverse proprietà dei campioni che sono messe alla prova,⁴ tuttavia si possono almeno fare due sottolineature. Il più antico dei metodi era a modo suo più generale degli altri due, in quanto confrontava la compresenza possibile di tre metalli, mentre negli altri casi la sostanza di riferimento era una sola, l'alcool per il *proof spirit*, ancora l'alcool, o qualche acido o altra singola sostanza per i gradi Baumé. Più significativo il fatto che

quando Baumé propose il suo metodo di misura delle concentrazioni (ancora in uso al giorno d'oggi) ben poco si sapeva delle sostanze di cui si misurava la presenza quantitativa nelle soluzioni: la determinazione della quantità di sostanza disciolta precedette di gran lunga la conoscenza della composizione della sostanza coinvolta.

2.2 La lunga strada verso gli equivalenti

Le esigenze quantitative della pratica artigianale erano in molti casi stringenti, in quanto era dal rispetto di opportuni rapporti quantitativi fra le sostanze impiegate che dipendeva la riuscita qualitativa del prodotto finale, ad esempio il colore perfetto e la lucentezza di uno smalto. Tuttavia, malgrado l'enorme mole di conoscenze accumulate nelle officine e nei distretti minerari, ciascuno dei tanti materiali rimaneva *cosa a sé*, e la relazione fra di loro era di 'convergenza', finalizzata verso il risultato da ottenere, così, in modo esemplare, era il caso dei numerosissimi e diversi minerali utilizzati per colorare gli smalti. A partire dalla fine del Seicento lo sviluppo della chimica scientifica portò in luce un'altra necessità, e cioè quella di confrontare *fra di loro* le proprietà chimiche di campioni diversi contenenti la stessa sostanza, o anche sostanze diverse con proprietà della stessa natura, acida o basica in primo luogo. Nel 1698 fu proposto un metodo per determinare la quantità di acido contenuto in campioni di aceto distillato; la procedura consisteva nella neutralizzazione della soluzione con carbonato di potassio, evaporazione e pesata del sale solido.⁵ L'anno successivo il metodo fu ripreso da Wilhelm Homberg (1652-1715) che cercò di determinare la concentrazione di diversi acidi, assumendo come misura la differenza di peso fra il carbonato di potassio impiegato per la neutralizzazione e il sale ottenuto. Nelle sue esperienze Homberg trascurò del tutto lo sviluppo della CO₂ (la chimica pneumatica doveva ancora nascere), ma giunse a conclusioni interessanti: che i diversi acidi differivano per il loro contenuto in acqua, che gli acidi – se 'anidri' – si sarebbero combinati in proporzioni eguali con gli alcali, ma che in ogni caso la "forza attiva" di ciascun acido poteva essere misurata dai pesi dello stesso alcale che neutralizzavano pesi identici di acidi diversi.⁶



Fig. 2 Aerometro in uso all'inizio del '900. con la scala proposta da Gay-Lussac

³ Agricola era il nome umanistico di Georg Bauer (1494-1555), medico e mineralista tedesco

⁴ Si pensi ad esempio, nel caso della pietra di paragone, al gioco fra la *qualità visibile* delle tracce sulla pietra e la *quantità relativa* di oro, argento e rame, nota per gli aghi e ignota per il campione in esame.

⁵ L'impiego di indicatori come il tornasole era entrato nell'uso corrente di laboratorio dopo la metà del Seicento. [4]

⁶ Tutta la presente sezione 2.2 si basa interamente sull'impareggiabile opera di Partington.[5]

L'opera di Homberg apriva la strada al riconoscimento dell'esistenza di quantità di sostanza di valore numerico diverso e tuttavia in grado di esprimere un identico livello di attività chimica. Là dove la misura fisica di peso affermava una identità dei campioni rispetto alla massa, la misura chimica della neutralizzazione denunciava una diversità irriducibile: si era incontrato un bivio dove le linee di ricerca di fisica e chimica divergevano, e solo il fatto che non vi era alcuna specializzazione disciplinare azzerò il significato di questo evento epistemologico.

La scoperta di Homberg rimase senza conseguenze, sia perché lo stesso Autore era più abile nelle pratiche sperimentali che nelle riflessioni teoriche, sia perché i successivi sviluppi della chimica si incentrarono sulla ricerca di nuove sostanze (si profilava anche il concetto fondamentale di purezza) e sull'elaborazione della prima importante teoria chimica, quella del flogisto. Si deve anche tener conto che fino all'affermazione delle proposte di Lavoisier non vi era nemmeno un concetto condiviso, consolidato e operativo di elemento e quindi anche di composizione. Le possibilità e le difficoltà di una simile situazione conoscitiva sono bene esemplificate da alcune ricerche di Henry Cavendish (1731-1810), uno dei più grandi scienziati del Settecento.

In chimica come in fisica Cavendish fu uno sperimentale creativo, scrupoloso fino ad un limite maniacale. Nel 1767 le *Philosophical Transactions* pubblicarono una breve nota di Cavendish sull'analisi dell'acqua estratta dal sottosuolo londinese, in località Rathbone Place. In questo scritto l'Autore dice di aver usato in un esperimento "tanto alcali fisso [K_2CO_3], quanto era equivalente (*equivalent*) a 46 grani e 8/10 di terra calcarea [$CaCO_3$], quanto cioè avrebbe saturato altrettanto acido". Questa sembra la prima traccia della parola [equivalent] trovata in letteratura, ma il nostro Autore impiegò altre volte il concetto di equivalente, senza curarsi nemmeno di dargli un nome. Nel 1788 Cavendish determinò la forza di campioni di acido solforico precipitando il solfato insolubile con acetato di piombo. Nell'articolo pubblicato come sempre sulle *Philosophical Transactions* l'Autore afferma che calcolò la forza dell'acido "supponendo che una quantità di

olio di vetriolo [H_2SO_4], sufficiente per

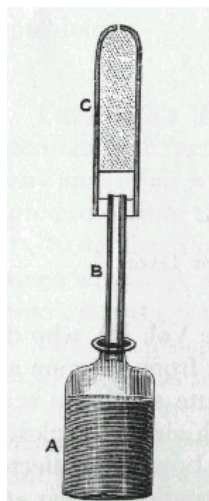


Fig.3 Apparato utilizzato da Cavendish per determinare il peso di gas sviluppati durante una reazione

produrre 100 parti di *plumbum vitriolatum* [$PbSO_4$], dissolva 33 [parti] di marmo; infatti ho trovato sperimentalmente che altrettanto olio di vetriolo saturerebbe tanto alcali fisso quanto una quantità di acido nitroso [nitrico] sufficiente a dissolvere 33 di marmo".[6] I pesi molecolari del solfato di piombo e del carbonato di calcio sono 303 e 100, così che il rapporto $PbSO_4/CaCO_3$ è eguale a 100/33 come determinato da Cavendish. Qui vediamo che il nostro

fondamentale che presentava le stesse proprietà, l'acido nitrico; per fare questo applica la legge stechiometrica che più tardi sarà definita delle proporzioni reciproche o equivalenti, e che sarà attribuita (giustamente) al tedesco Benjamin Richter (1762-1807). Cavendish utilizzò più volte, e in diversi contesti, il concetto di equivalente. Nelle importanti note sulle 'arie artificiali' (*factitious airs*) del 1766 determinò il peso dei metalli zinco, ferro e stagno che davano lo stesso volume di idrogeno, trovando valori che stanno nello stesso ordine dei nostri equivalenti. Uno degli apparati utilizzati dallo scienziato inglese è riportato in Fig. 3.

Cavendish non diede alcun rilievo alla sua scoperta, quasi fosse un 'modo di fare' ovvio, e d'altra parte nel 1777 aveva già condotto una ricerca magistrale, in cui aveva confrontato la conducibilità elettrica di soluzioni contenenti la stessa frazione di equivalenti di acidi e di sali, disciolta in volumi eguali di acqua. In Tab. 1 sono riportati alcuni dei valori utilizzati da Cavendish, che probabilmente si basava su $CaCO_3 = 100$, confrontati con quelli usuali per noi.

Se si pensa alla difficoltà della misu-

Tab. 1 Gli equivalenti di Cavendish, 1777

Designazione di Cavendish	Simbolo attuale	Peso utilizzato da Cavendish	Equivalente attuale
Sale marino	NaCl	37,2	58,5
Sale di Silvio	KCl	74	74,5
Sal ammoniaca	NH_4Cl	51	53,5
Sale di Glauber calcinato	$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	69	71
Nitro quadrangolare	$NaNO_3$	89	85
Olio di vetriolo	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	48	49

Autore sta seguendo due linee di azione diverse e intrecciate. La prima gli permette di valutare in modo quantitativo la forza di una soluzione qualsiasi di acido solforico attraverso il peso di un certo precipitato, si tratta quindi di una vera e propria titolazione. La seconda linea di azione non riguarda più soltanto l'acido solforico, ma connette le sue proprietà come acido con l'altra sostanza

ra⁷ la Tab 1 - eccetto il valore per il sale comune - indica ancora una volta l'eccellenza di Cavendish come sperimentatore. Per altro tutte queste ricerche di Cavendish, ed altre che abbiamo tralasciato, sottolineano che una cosa è trovare relazioni ed ottenere numeri precisi, ed altra cosa è inserire queste relazioni e questi numeri in un quadro teorico adeguato al loro rilievo conoscitivo.

⁷ Volta inventò la pila più di venti anni dopo. Nelle sue esperienze Cavendish utilizzò le scariche di una bottiglia di Leida.[7]

3. Lo sviluppo della teoria atomico-molecolare

Dopo la legge della conservazione della massa nelle reazioni chimiche, enunciata chiaramente da Lavoisier nel *Traité* del 1789, le leggi stechiometriche furono scoperte, proposte e discusse nei due decenni seguenti, con un processo piuttosto complicato che esula dalla nostra ricerca⁸ e con un'interazione via via più netta con una concezione particellare della materia, come si vedrà fra breve.

3.1 Dalton, Gay-Lussac, Avogadro *et al.*

In questa sezione vedremo l'interazione fra quelle ricerche sperimentali e teoriche, condotte in Inghilterra, Francia e Italia, che diedero al mondo scientifico i fondamenti della teoria atomico molecolare.⁹

Poche teorie hanno una data di nascita così 'precisa' come la teoria Daltoniana. Nei suoi appunti di laboratorio John Dalton (1766-1844) tracciava nei suoi appunti la prima tavola dei pesi atomici nel giorno del proprio compleanno, il 6 settembre 1803. Posto l'idrogeno eguale ad 1, Dalton elencava i valori di altri quattro elementi (ossigeno, 5,66; azoto, 4; carbonio, 4,5; solfo, 17); i dati numerici erano poco accurati ma si basavano tutti su analisi compiute da chimici di grande prestigio. La ricerca in cui si iscriveva questa serie di numeri può apparire a prima vista lontana da uno specifico interesse chimico, il nostro scienziato infatti stava lavorando sugli aspetti teorici e sperimentali della solubilità dei gas nei liquidi. William Henry aveva enunciato nel dicembre dell'anno precedente la legge che porta il suo nome, e un aspetto sperimentale che 'tormentava' Dalton era il fatto che i gas reali non sembravano riducibili a punti materiali dotati di una massa senza altre 'qualità', ogni gas infatti rispettava la legge di Henry a modo suo: "La maggiore difficoltà che incontra l'ipotesi meccanica nasce dal fatto che gas differenti osservano leggi differenti. Perché l'acqua non assume lo stesso volume per tutti i gas?" Dalton era un convinto Newtoniano, e l'interrogativo fu formulato in una

conferenza tenuta il 21 ottobre 1803, ma egli stava già lavorando da parecchio tempo sul problema, in particolare sul comportamento degli ossidi d'azoto. Il 4 agosto aveva potuto scrivere nel suo diario: "ne segue che l'ossigeno si aggiunge al gas nit. [NO] talvolta 1,7 a 1, e altre volte 3,4 a 1". Sull'effetto conoscitivo di questi dati abbiamo la testimonianza di Dalton stesso, data però otto anni dopo, nel 1811: "Ricordo la forte impressione che in un periodo molto iniziale di queste ricerche mi fece l'osservare le proporzioni fra ossigeno e azoto, come 1, 2, e 3, nell'ossido nitroso, nel gas nitroso e nell'acido nitroso [N₂O, NO, N₂O₃]". La chiara assunzione che i corpi semplici potevano combinarsi non solo in proporzioni definite, come gran parte della comunità scientifica era ormai disposta ad ammettere, ma anche in proporzioni multiple nasceva contestualmente all'ipotesi che questi multipli dovessero pure riferirsi a 'qualcosa' che si trovasse 'moltiplicato', per numeri interi, nei diversi composti che potevano dare due corpi elementari. Questo 'qualcosa' fu appunto l'atomo di Dalton.

Il mondo scientifico venne a conoscenza delle riflessioni di Dalton attraverso una via piuttosto contorta. Thomas Thomson (1773-1852), espone per la prima volta al grande pubblico chimico le congetture atomiche di Dalton – di cui era grande amico – nella terza edizione del suo trattato, pubblicata nel 1807. La traduzione francese di questo testo, edita nel 1809, ebbe l'onore di una introduzione (avversa alla teoria Daltoniana) da parte di Berthollet, ed essa fu il tramite con cui molti chimici dell'area francofona, fra cui Avogadro, presero contatto con il nuovo indirizzo di pensiero. Ma fra le due date dell'edizione inglese e di quella francese se ne inserisce un'altra, cruciale nella nostra storia, e cioè la scoperta nel 1808 da parte di Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) della legge che regola la reattività dei gas.

In un ampio articolo pubblicato nel 1809, ancora prima di enunciare la nuova legge Gay-Lussac prende le distanze dalla neonata teoria atomica. Rinvia, in nota, all'opera di Dalton

e afferma: "le sue ricerche non hanno alcun rapporto con le mie". Enuncia quindi la legge che porterà il suo nome: "tutti i gas agendo gli uni sugli altri, si combinano sempre nei rapporti più semplici", e subito dopo sottolinea la superiorità conoscitiva della sua scoperta, una superiorità che basa sul fatto che i rapporti in peso fra gli 'elementi' in un composto non sono per nulla semplici, mentre "i gas [...] danno sempre luogo a dei composti i cui elementi in volume, sono dei multipli gli uni degli altri". Per quanto riguarda la nostra comprensione del discorso di Gay-Lussac, non dobbiamo farci trarre in inganno dalla parola elementi (*éléments*); il senso con cui lo scienziato francese usava questo termine ci diventa chiaro scorrendone le occorrenze nel riassunto della stessa comunicazione apparso già nel 1808. Vi leggiamo, ad esempio, che decomponendo l' "acido solforico" [SO₃] si ottengono "due parti in volume di acido solforoso ed una di gas ossigeno, i quali [gas] rappresentano gli elementi (*éléments*) dell'acido solforico". Anche per Gay-Lussac l'acido solforoso non era un corpo semplice, quindi i suoi *éléments* non devono essere confusi con i nostri elementi.

Può apparire non poco singolare che il nostro scienziato non 'vedesse', anzi proprio non volesse vedere una connessione fra la sua legge e la teoria atomica di Dalton. D'altra parte non si trattava solo di un ossequio alle idee di Berthollet, suo maestro e mentore, ma anche di un ulteriore ostacolo, quella 'contrazione' dei volumi che sembrava costituire l'unica 'difficoltà' nella nuova fenomenologia della reattività. Nella sintesi dell'acqua da tre volumi complessivi di idrogeno e ossigeno se ne ottengono 'solo' due di composto; Gay-Lussac non sa darne una spiegazione precisa: "Mi sembra che la difficoltà provenga dal supporre che il ravvicinamento delle molecole elementari (*molécules élémentaires*) è rappresentato nei gas dalla diminuzione di volume che subiscono combinandosi". Sappiamo che Avogadro saprà risolvere molto elegantemente la difficoltà di Gay-Lussac, ma prima di lasciare i testi del chimico francese notiamo che per il Gay-Lussac della legge dei volumi *éléments* e *molécules élémentaires* indicano quegli oggetti fisici che unendosi vanno a costituire il prodotto di una reazione, indipendentemente dall'appartenere a

⁸ Si veda il capitolo XIV, "Foundation of stoichiometry".[8]

⁹ Contesto e dettagli di queste ricerche sono trattati nella monografia di L. Cerruti, *La mole. Uno studio sulla epistemologia regionale dei chimici*, monografia n. 17, Torino: Istituto di Metrologia "Gustavo Colonnetti", 1984, 79 pp. La monografia è ora in rete all'indirizzo <http://www.minerva.unito.it/>; nella terza parte della monografia si trovano tutte le indicazioni bibliografiche dei testi originali, qui omesse per semplicità.

corpi semplici o composti.

L'*Essai* pubblicato da Amedeo Avogadro (1776-1856) è uno degli articoli più famosi della storia della scienza, anche se molti lo citano senza averlo mai letto e quindi ignorano che buona parte del saggio è dedicata all'applicazione allo stato solido della congettura appena enunciata e argomentata in riferimento all'eguale costituzione molecolare dei gas.

Le prime parole dello scritto richiamano i risultati di Gay-Lussac, ma subito Avogadro ricorda il comportamento uniforme dei gas rispetto ai cambiamenti di temperatura e di pressione, e invita il suo lettore ad imboccare una precisa direzione: "E' quindi necessario ammettere che vi sono anche dei rapporti molto semplici fra i volumi delle sostanze gassose e il numero delle molecole semplici o composte che le formano". Immediatamente dopo ecco il celebre enunciato: "L'ipotesi che si presenta per prima a questo riguardo, e che parrebbe anche la sola ammissibile, è di supporre che il numero delle molecole integranti in un qualunque gas è sempre lo stesso a volumi eguali, ovvero è sempre proporzionale ai volumi". Avogadro avanza poi nell'argomentazione: "Partendo da questa ipotesi si vede che si ha il mezzo per determinare assai facilmente le masse relative delle molecole dei corpi che si possono avere allo stato gassoso, e il numero relativo di queste molecole nelle combinazioni; poiché i rapporti delle masse delle molecole sono allora eguali a quelli delle densità dei diversi gas, a pressione e temperatura eguali, e il numero relativo delle molecole in una combinazione è dato dai rapporti dei volumi dei gas che la formano". Con la stessa chiarezza Avogadro deduce la composizione dell'acqua, dell'ammoniaca e di tre ossidi d'azoto.

A questo punto, nella seconda parte tutta dedicata al problema della contrazione di volume che si realizza in molte reazioni allo stato gassoso, Avogadro affronta l'ostacolo che aveva tormentato Gay-Lussac. È qui che Avogadro avanza la sua seconda, fondamentale, ipotesi della suddivisione delle molecole durante le reazioni, ma purtroppo lo stile perde di nitore, e il linguaggio si appesantisce di molte aggettivazioni 'molecolari' (*integrante, costituente, élémentaire*). Il fuoco del ragionamento è questo: "le molecole costituenti di un gas semplice qualunque [...] non sono formate da

una sola molecola elementare, ma risultano da un certo numero di queste molecole riunite in una sola per attrazione, e [...] quando le molecole di un'altra sostanza si devono congiungere ad esse per formare delle molecole composte, la molecola integrante che ne deve risultare si divide (*partage*) in due o più parti". L'aspetto epistemologico essenziale della posizione di Avogadro è l'ipotesi che anche le molecole dei corpi semplici possano essere complesse e che quindi siano in grado di suddividersi, 'distribendosi' dopo la reazione in più di una particella. Va anche chiarito che le parole [*integrante*], [*costituente*], [*élémentaire*] indicano tre livelli distinti di complessità *molecolare*, in altri termini le *molécules élémentaires* di Avogadro non sono affatto 'atomi', né nel nostro senso né in quello di Dalton, in quanto anche in riferimento ad esse il nostro grande scienziato ipotizza un *nouveau partage* ogni qual volta sia necessario alla sua argomentazione.

Avogadro era e rimase fuori dei circuiti della grande chimica del suo tempo. La sua indaffarata provincialità subalpina, così ben documentata dal suo miglior storico italiano, lo tenne in un sostanziale isolamento. Ogni tanto riprendeva nei suoi scritti la propria ipotesi, ma da quanto risulta dall'analisi dell'epistolario di Berzelius, che pure diede una versione *ad hoc* dell'ipotesi, non vi fu mai uno scambio di lettere fra i due. In un certo modo non aver avuto rapporti con il grande Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) nei primi decenni dell'Ottocento significa non aver avuto rapporti con la chimica.

Vediamo quale significato abbiano i contributi di Dalton, Gay-Lussac e Avogadro, quando li consideriamo nella prospettiva della nostra ricerca sulla quantità di sostanza. Il dato stechiometrico della composizione degli ossidi di azoto e il fascino antico dell'atomismo sono inscindibilmente all'origine della teoria atomica di Dalton; qui alla quantità di sostanza si arriva attraverso la reattività (la composizione ...) ed essa si consolida in un elenco di costanti fondamentali per i chimici, i pesi atomici. Nel lavoro di Gay-Lussac la reattività è addirittura la protagonista epistemologica del dramma conoscitivo, che rimane per il chimico francese oscuro nel fatto della contrazione dei volumi. La quantità di sostanza interveniva direttamen-

te nella legge di Gay-Lussac attraverso i volumi stessi che esprimevano la legge, e Avogadro ne trasse la conclusione cruciale che ad ogni volume/quantità di sostanza corrispondeva lo stesso numero di particelle. Dalla stechiometria di Dalton si arriva alla legge di Avogadro, guidati dalla reattività delle sostanze.

3.2 La svolta di Petit e Dulong

Se la reattività delle sostanze, interpretata a livello stechiometrico, portò Dalton, Gay-Lussac e Avogadro ai loro grandi risultati, la scoperta nel 1819 dell'importante legge dei calori specifici dei solidi ha origine da una diversa svolta conoscitiva e cioè proprio dal passaggio da una grandezza fondamentale della fisica, la massa, alla grandezza fondamentale della chimica, la quantità di sostanza. Le prime riflessioni di Joseph Black (1728-1799) sui calori specifici risalgono al 1760, ma il medico e chimico scozzese non pubblicò mai nulla direttamente, lasciando ai suoi allievi il compito di dare alle stampe appunti



Fig. 4 Uno dei calorimetri progettati da Pierre-Louis Dulong

anonimi delle sue lezioni nel 1770, data questa in cui il mondo scientifico ne venne a conoscenza. Un aspetto rilevante della nuova proprietà fisica era che "le quantità di calore che differenti specie di materia devono ricevere per aumentare la loro temperatura di un egual numero di gradi, non solo non sono in proporzione della quantità di materia (*quantity of matter*) di ciascuna, ma in proporzioni grandemente diverse da questo".¹⁰

¹⁰ Il testo citato compare in un volume edito ancora da allievi di Black nel 1803. [9]

La *quantity of matter* di Black non era altro che la massa, e anche le ricerche successive non riuscirono a trovare nessuna correlazione fra i

Dulong affermano di aver introdotto “nello studio delle proprietà che sembrano più intimamente connesse con l'azione individuale delle molecole

Tab.2

	Calori specifici	Pesi relativi degli atomi	Prodotti del peso di ciascun atomo per la corrispondente capacità
Bismuto	0,0288	13,30	0,3830
Piombo	0,0293	12,95	0,3794
Oro	0,0298	12,43	0,3704
Platino	0,0314	11,16	0,3740
Stagno	0,0514	7,35	0,3779
Argento	0,0557	6,75	0,3759
Zinco	0,0927	4,03	0,3736
Tellurio	0,0912	4,03	0,3675
Rame	0,0949	3,957	0,3755
Nichel	0,1035	3,69	0,3819
Ferro	0,1100	3,392	0,3731
Cobalto	0,1498	2,46	0,3685
Zolfo	0,1880	2,011	0,3780

calori specifici di elementi e composti e la loro densità. Mezzo secolo dopo la scoperta di Black furono il fisico Alexis-Thérèse Petit (1791-1820) e il chimico Pierre-Louis Dulong (1785-1838) a trovare la chiave del problema. Il tempo trascorso aveva enormemente arricchito le conoscenze del mondo microscopico, comprese quelle di carattere quantitativo, in particolare con la pubblicazione in varie occasioni di testi di stechiometria e di raccolte di pesi atomici da parte di Berzelius,[10] così Petit e Dulong si trovavano in una situazione consoci-

materiali” ciò che essi definiscono “i risultati più certi della teoria atomica”.[12] La definizione era alquanto retorica e decisamente ottimistica, dato che per far ‘quadrare’ i conti essi cambiarono quattro dei 13 pesi atomici di Berzelius chiamati in causa nella loro (poi) celebre tabella, ripresa integralmente in Tab. 2. Come stiamo facendo noi ora, i due Autori francesi prima introdussero la tabella, e poi la commentarono.

I due scienziati ricordano, “come è noto”, che i pesi relativi degli atomi sono dedotti dai rapporti osservati fra

Tab.3

	A: Calori specifici (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	B: Densità (g cm ⁻³)	A · B
piombo	0,128	11,35	1,4528
rame	0,387	8,96	3,4675
ferro	0,450	7,86	3,5370
zolfo	0,732	2,06	1,5079

tiva completamente diversa da quella di Black. Per di più Dulong aveva collaborato con Berzelius in ricerche condotte a Parigi nel 1816 sulla composizione dell'acqua e la densità dei gas,[11] e quindi il ‘contatto’ con la teoria atomica era avvenuto anche attraverso un rapporto diretto con il suo massimo esponente. Non va infine dimenticato che le stesse misure sui calori specifici avevano fatto notevoli progressi, in particolare con la messa a punto di buoni calorimetri (fig. 4).

Nell'esordio del loro articolo Petit e

i pesi delle sostanze elementari quando si uniscono fra di loro. I dati sperimentali presentano solo poche incertezze, ma “poiché nessun metodo preciso esiste per scoprire il numero reale di atomi di ciascuna specie che entrano in una combinazione, è ovvio che vi deve essere sempre qualcosa di arbitrario nella scelta del peso specifico delle molecole elementari”, ossia nella scelta dei pesi atomici. Petit e Dulong sottolineano che la scelta è limitata a semplici multipli o sottomultipli.¹¹ L'enunciato della leg-

ge è molto semplice: “Gli atomi di tutti i corpi semplici hanno esattamente la stessa capacità per il calore”, e i due scienziati affermano che, se la relazione sarà ancor meglio confermata, la loro legge offrirà “il vantaggio di fissare in un modo certo e uniforme il peso specifico degli atomi di tutti i corpi semplici che possono essere sottoposti ad osservazione diretta”. Sarà proprio questo ciò che farà il nostro Cannizzaro, ma intanto saranno passati quasi quaranta anni, anni di un lungo dominio quasi incontrastato degli equivalenti.

La quarta colonna della Tab. 2 ha il significato cognitivo di ‘mettere ordine’ dove prima vi erano solo dei ‘dati’ dispersi, o – se si preferisce – dei ‘semplici fatti’. Possiamo riportarci alla situazione precedente al lavoro di Petit e Dulong utilizzando ancora i calori specifici, ma associandoli con la densità, una grandezza fisica totalmente indipendente dalla quantità di sostanza. In Tab. 3 abbiamo usato i nostri dati, non molto diversi da quelli noti allora, espressi però con le nostre unità di misura. Diventa così ‘visibile’ il ‘fatto’ che il prodotto dei calori specifici degli elementi solidi con la loro densità non porta a nessun nuovo ‘ordine’. Fino al contributo di Petit e Dulong i calori specifici avevano un significato puramente tecnologico nel caso dei metalli di uso industriale o strumentale, ma dal punto di vista scientifico rimanevano dati a sé, senza nessuna relazione con le altre proprietà degli elementi. Solo “i risultati più certi della teoria atomica”, e cioè le quantità di sostanza corrispondenti ai pesi atomici poterono stabilire una nuova, importante legge, che per la prima volta legava una grandezza macroscopica, misurabile con strumentazione fisica, con una grandezza microscopica relativa, determinabile attraverso procedure chimiche.

3.3 Il regno degli equivalenti. Il caso di Gerhardt

La storia della chimica nella prima metà dell'Ottocento è stata oggetto di intensa ricerca storiografica perché la comunità internazionale dei chimici produsse una quantità impressionante di ricerche inedite, di nuove teorie (talvolta effimere) e di liti furibonde fra i maggiori esponenti della comunità. Fra il 1830 e il 1860 si può dire che qualsiasi chimico di un certo rilievo si sentiva autorizzato ad usare

¹¹ È chiaro che le analisi ci danno soltanto i rapporti fra gli equivalenti.

i pesi atomici e le formule che più gli convenivano, con il solo limite della coerenza interna. Si può anche dire che gran parte dei chimici, in particolare in Francia e in Inghilterra, si abituò ad usare un certo insieme di equivalenti, ad esempio $H = 1$, $C = 6$, $O = 8$, $S = 16$, etc., così che l'acqua era rappresentata con il simbolo OH , che rispettava la composizione della sostanza e che pareva allora più scevra di peso teorico.

Nel 1842 il chimico alsaziano Charles Gerhardt (1816-1856) attaccò uno dei cardini delle consuetudini chimiche di allora con tutta quella virulenza polemica che tanto lo rese insopportabile ai contemporanei. Un lungo saggio fu scritto per la *Revue Scientifique et Industrielle*, un giornale concorrente dei prestigiosi *Annales de Chimie*, inviato (tradotto) al *Journal für Praktische Chemie*, riscritto infine in forma 'attenuata' per gli stessi *Annales*, dopo che le conclusioni erano già state presentate all'Accademia di Parigi. Non si può certo dire che il ventiseienne Gerhardt tenesse per sé le proprie opinioni. L'articolo originale ha un attacco in grande stile, tutto riferito alla forza vitale che agisce negli esseri viventi, portando a quella complessità molecolare che la chimica organica stava cominciando a intravedere. Dopo qualche pagina l'Autore evoca l'immagine grandiosa di una immensa scala delle combustioni, i cui infiniti scalini sono separati fra di loro dagli elementi dell'acido carbonico, dell'acqua, dell'ammoniaca: "il chimico [...] discende la scala semplificando poco a poco le sostanze [...] la forza vitale al contrario rimonta la scala e, con i prodotti morti, con i prodotti della combustione del chimico, ricostruisce degli esseri organizzati".[13] Con lo sfoggio di una estesa conoscenza di decine e decine di reazioni, Gerhardt argomenta che i gradini della scala sono sempre separati da almeno due molecole di acqua o di acido carbonico $[CO_2]$. La mole di conoscenze sperimentali messe in gioco è impressionante, e ne riportiamo un frammento per apprezzarne la struttura: "L'acido citrico si trasforma in acido acotnico eliminando acqua: $C^{24}H^{16}O^{14} = C^{24}H^{12}O^{12} + H^4O^2$ ".[14] Una miriade di reazioni come questa lo porta a proclamare la

necessità di raddoppiare gli equivalenti ammessi per molte sostanze: "l'equivalente del carbonio è falso [...] l'equivalente dell'ossigeno è falso".[15]

Seguirono anni di polemiche durissime in cui Gerhardt e l'amico Laurent furono accusati da Liebig di essere dei "banditi da strada" (Gerhardt in particolare era definito "mentitore" e "mezzo sangue"), e di lavoro altrettanto duro. Il risultato testamentario di tutto questo veniva consegnato pochi mesi prima della morte del chimico alsaziano nel quarto volume del suo *Traité*. L'attenzione di Gerhardt si spostava dalla *composizione*, privilegiata da Berzelius, alla *reazione* per cui le formule su cui tanto si batteggiava non erano altro che "equazioni contratte". Tutto era teso ad uno sforzo unitario di sintesi conoscitiva: "è necessario fare la scelta di una unità di molecola, [...] e derivare da questa unità le formule di tutti gli altri corpi". La scelta non poteva non cadere sull'acqua, la cui formula era OH^2 ($H = 1$, $O = 16$) mentre "la maggior parte dei chimici scrivono OH , e altri annotano O^2H^2 (valore di $H = 1$, di $O = 8$)".[16]

La definizione di [formula] come [equazione contratta] è veramente profonda, e coglie in pieno molti aspetti delle procedure conoscitive dei chimici, compresa la creatività del nostro modo di (de)scrivere il mondo delle sostanze. In modo più specifico, la definizione nasce proprio dalla ricerca del 1842, quando il nostro Autore aveva dedotto che se compare sempre la formula doppia H^4O^2 allora quella giusta è H^2O .

Con il caso di Gerhardt concludiamo quel tanto di archeologia culturale utile per comprendere che l'identificazione della quantità di sostanza come grandezza fisica fondamentale è stato il risultato di un processo di costruzione sociale, processo che ebbe inizio nelle vicende correnti della società, i valori venali e i piaceri, e approdò nelle ricerche ostinate e creative degli scienziati.

4. Impegno ontologico e metrologia

4.1 Il contributo determinante di Cannizzaro

La situazione che nell'estate del 1857

indusse Cannizzaro a lunghe meditazioni teoriche era caratterizzata dall'ostilità al suo insegnamento da parte dell'ambiente clericale, dall'isolamento scientifico e personale, dalla forzata inattività sperimentale.¹² La prosa secca, un po' ruvida, del *Sunto* del suo corso di filosofia chimica è il risultato, in alcuni passi densissimo, di questa sua attiva solitudine. In quello stesso anno 1857 ad aiutarlo nella fatica intellettuale erano giunti, con la puntualità delle costellazioni storiche, il lavoro di Sainte-Claire Deville sulla dissociazione dei gas e quello di Clausius sulla teoria cinetica dei gas. In una 'lezione' pubblicata nel 1858 su una rivista locale ligure Cannizzaro mette in evidenza il carattere complementare delle nuove corroborazioni: "Insieme ai risultamenti della chimica concorrono a tornare in onore la teoria di Avogadro e di Ampère gli studi dei fisici intorno alle proprietà dei fluidi elastici e ai calorigi specifici si dei corpi semplici che dei composti". Troviamo qui condensati gli 'arnesi' dello strumentario epistemologico utilizzato da Cannizzaro nel *Sunto*: in primo luogo i "risultamenti della chimica", compresi i precoci elementi della nascente teoria della valenza, ed in secondo luogo i 'concorsi' delle misure fisiche - densità dei gas e calorigi specifici - interpretati significativamente per gli elementi *e* i composti.

A livello semantico e retorico il *Sunto* è un vero capolavoro. Per i nostri scopi è sufficiente considerare certe occorrenze dei termini chiave [molecola] e [atomo], delle loro forme al plurale, e dell'espressione [mezza molecola]. Il *Sunto* riguarda otto lezioni teoriche del nostro chimico; le prime quattro lezioni sono effettivamente riassunte e occupano complessivamente 105 righe del testo originale, mentre la quinta, che propone la famosa 'legge degli atomi', si sviluppa su 160 righe.¹³ Nelle prime 105 righe del *Sunto* la principale opposizione semantica è [molecole] vs. [atomi], e lo scopo dichiarato di questa costante opposizione è di far entrare nella testa degli studenti (e dei lettori) il fatto che i due concetti vanno assolutamente distinti. Nelle successive 160 righe della quinta lezione la parola [atomi] scompare del tutto, e così pure la parola [atomo], con l'eccezione dell'enunciato della legge degli atomi. Il motivo di questa 'astinenza' è che Cannizzaro intende proprio dare una

¹² A proposito di Cannizzaro di può fare riferimento ai quattro articoli che uno di noi pubblicò fra il 1982 e il 1983 su *La Chimica e l'Industria*. Gli articoli sono ora disponibili all'indirizzo <http://www.minerva.unito.it>.

¹³ Un'analisi dettagliata del testo di Cannizzaro, e del suo contesto, si trova in[17]

definizione di atomo, e quindi evita il termine che intende definire, così l'opposizione |molecole| vs. |atomi| è abbandonata, ed è sostituita dalla opposizione |molecola| vs. |mezza molecola|. Il riferimento è alla molecola biatomica di idrogeno, e alla sua 'mezza molecola', cioè all'atomo di idrogeno. Qui risulta nettissimo il nesso tra impegno ontologico (esistono certi oggetti microscopici ...) e la quantità di sostanza: una certa quantità corrisponde alla molecola, una quantità dimezzata può essere fatta opportunamente corrispondere all'atomo. Ed ecco l'enunciato della *legge degli atomi*, così chiamata dallo stesso Cannizzaro: "le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo".[18] E' evidente che nella epistemologia di Cannizzaro la molecola 'viene prima' dell'atomo, un fatto stupefacente se si pensa che nel 1858 non esisteva un solo metodo fisico per la determinazione dell'entità molecolare che non fosse controverso. In effetti la 'definizione' di molecola data da Cannizzaro è operativa, ad essa concorrono, volta a volta, tutte le conoscenze che la chimica e la fisica possono mettere a disposizione dello studioso. Le due epistemologie si intrecciano intimamente e distintamente. Così nella lunga discussione dello *status* molecolare-atomico del mercurio troviamo la densità del vapore dell'elemento accanto a quelle dei suoi composti, il calore specifico del metallo e quello dei suoi composti, il tutto completato dall'applicazione della legge degli atomi. Il chimico si è finalmente reso padrone degli strumenti messi a punto dai fisici, ed essi nelle sue mani perdono ogni rigidità per adattarsi ad ogni (imprevedibile) esigenza di quella reattività che, *in fondo*, costituisce la ragione d'essere della chimica.

Nel *Sunto* Cannizzaro stabilì definitivamente la supremazia *concettuale e ontologica* dell'atomo sull'equivalente. *In itinere* modificò i valori assegnati come equivalenti per circa un terzo degli elementi conosciuti, fra cui quasi tutti i più rilevanti dal punto di vista chimico: l'ossigeno, il carbonio, lo zolfo, il silicio, il ferro ... È noto che questo riassetto radicale delle grandezze fondamentali della chimica aprì la strada ai due

scopritori del sistema periodico, il russo Mendeleev e il tedesco Meyer. Riconoscenti, entrambi questi scienziati testimoniarono il loro debito scientifico nei confronti del grande chimico italiano.

4.2 Da van't Hoff e Nernst ai giorni nostri

Con disappunto degli storici professionisti le conoscenze storiche degli scienziati si basano più sulla 'tradizione dei manuali', e cioè su ciò che viene tramandato il linea diretta all'interno della disciplina, piuttosto che su ricerche specifiche – compito questo dei professionisti citati. Così il metrologo tedesco Drath assegna ad Wilhelm Ostwald la prima proposta del nome |Mol|, apparsa nei *Prinzipien der Chemie* del 1907.[19] Una ventina di anni dopo il metrologo inglese McGlashan si riferisce ancora ad un'opera di Ostwald, le *Grundlinien der anorganische Chemie*, ma anticipa la data di esordio di |Mol| al 1900.[20] Come accade spesso quando si afferma 'il primo che ...' non solo il rischio è alto, ma non è nemmeno compensato dall'incerto merito assegnato al proponente o allo scopritore. È molto facile che nella vastissima letteratura chimica qualcosa sfugga all'attenzione anche dello storico più attento; in ogni caso vediamo che venti anni prima di Ostwald, il suo amico e collega van't Hoff legge nell'equazione dei gas $PV=RT$ la presenza delle leggi di Boyle, Gay-Lussac e Avogadro, ed adotta per la quantità di sostanza la *Kilogrammolekül*, essendo questo il valore per cui la costante R è uguale per tutti i gas.[21] In questo articolo del 1887 van't Hoff segue un suggerimento espresso da A. Horstmann, uno dei fondatori della termodinamica chimica, in un contributo fondamentale pubblicato sui *Chemische Berichte* nel 1881.[22] Un identico riferimento a Horstmann e alla sua interpretazione di $PV=RT$ si ritrova in uno dei più importanti trattati pubblicati tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento, la *Theoretische Chemie* di Nernst. Anche qui la definizione di grammo-molecola viene data nel contesto delle leggi dei gas, contesto ormai diventato un *locus* classico per affrontare

l'argomento. Nella prima edizione del testo di Nernst, pubblicata nel 1893, si legge anche il *nome* da dare alla nuova unità di misura: *eine g-Molekel oder ein Mol*. [23]

Il *locus* della legge dei gas è conservato anche da Ostwald, ma non con il senso per noi familiare. Ostwald letteralmente inverte la linea di ragionamento di van't Hoff, l'equazione di stato viene scritta $PV=rT$ e descritta con queste parole: "quando due o più gas partecipano ad una reazione chimica, i corrispondenti valori- r sono o eguali o stanno in semplici rapporti razionali".[24] Qui la corrispondenza fra il numero delle particelle è tutta affidata alla reattività, là essa era invocata esplicitamente con il ricorso al principio di Avogadro. A dire il vero Ostwald fa più di un'elegante acrobazia per evitare ogni impegno ontologico nei confronti di atomi-molecole. Egli mette al culmine della sua gerarchia epistemologica una sua "legge dei pesi di combinazione",[25] che altro non è se non l'ennesima edizione di una regola per gli equivalenti, mentre il lessema |peso atomico| compare solo una volta, esorcizzato da opportune virgolette: "*Atomgewicht*".¹⁴ Ostwald ha conquistato una dubbia notorietà fra gli epistemologi per la sua tenace avversione alla teoria atomico-molecolare. A noi qui interessa il fatto che per definire la mole ricorra alla reattività, la cui fenomenologia costituisce pur sempre il cuore della chimica.

Siamo giunti ora alla parte finale – per ora – della storia della quantità di sostanza. Essa è stata riconosciuta come grandezza fisica fondamentale e introdotta come settima unità di base nel Sistema Internazionale dopo una discussione lunga e complessa, che i verbali pubblicati dal Comitato Internazionale dei Pesi e delle Misure (C.I.P.M.) permettono solo in parte di ricostruire. Da questi verbali emergono comunque almeno due tipi di 'difficoltà'.¹⁵

In primo luogo il dibattito fu particolarmente accanito sullo *statuto metrologico della mole*. Nel 1969, nel rapporto del Comitato consultivo delle unità (C.C.U.), pur di fronte all'uso della mole fatto dai chimici almeno da un'ottantina d'anni, si arrivava a dire:

¹⁴ Il termine *Atomgewicht* si trova relegato comunque in una nota di carattere storico.[26]

¹⁵ Riprenderemo nel terzo articolo di questa serie le difficoltà rispetto al 'segno linguistico' con cui indicare la grandezza fisica in questione.

“E’ certo che si deve riconoscere che la mole esiste”, ma di qui non derivava la necessità di considerarla come un’unità di base.[27] Per altro già nel 1967 il C.C.U. nella sua prima sessione aveva proposto al C.I.P.M. una raccomandazione per l’adozione della mole come unità di base del SI, ma ora la discussione riprende da capo, con l’accento posto su “un gran numero di idee false sul concetto di ‘quantità di materia’”¹⁶, idee false che per maggior sicurezza rispetto alla loro impropria diffusione non sono riportate né nel verbale né in appendice, come viene invece fatto a proposito della scelta della mole invece della Kilomole. Su una cosa il C.C.U. vuole essere chiaro, anche per guadagnarsi il consenso del rappresentante tedesco: se la mole è presa come unità di base, questo implica che la “grandezza corrispondente deve essere considerata come una grandezza di base”, e (attenzione!) “Questo resta vero, che questa grandezza sia importante o no”.¹⁷

Quale sia stata l’opinione del vertice internazionale dei metrologi è ancora più evidente nella discussione allargata al C.I.P.M., dove il rappresentante sovietico “non vede le ragioni per le quali la mole debba essere introdotta nelle unità di base”, aggiungendo: “E anche ci si può chiedere se questa unità possa essere materializzata”. Il rappresentante americano è più pragmatico: “le unità di base non necessariamente (*forcément*) sono delle unità fondamentali [...] non è una questione ‘filosofica’ [...] è una questione d’utilità pratica”. Uno scienziato porta la sua personale testimonianza, che “ha potuto constatare che i chimici annettono grande importanza al fatto che la mole sia classificata fra le unità di base”, un altro ricercatore ancora si scarica di ogni responsabilità: “egli non si oppone all’introduzione della mole fra le unità di base, *se i chimici ne vedono la necessità*”.¹⁸ Va detto che questo atteggiamento riduttivo nei confronti della quantità di sostanza, quasi fosse una questione di famiglia dei chimici, non era del tutto infondato se nel 1968 all’interno della Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC), nella risoluzione ufficiale che propo-

neva la definizione di quantità di sostanza e di mole ci si riferiva all’impossibilità di adottare il Sistema Internazionale di unità di misura anche da parte di coloro che erano desiderosi di farlo. I termini usati sono *désireux de faire*, quasi che il problema fosse sentito solo da un pugno di *volenterosi*.^[30]

Il secondo punto al centro del dibattito dei metrologi fu una duplice, necessaria negazione: *né massa né numero*. E’ interessante notare che qui, a proposito dell’interpretazione conoscitiva della mole e del suo rapporto con il numero di entità in essa contenute, i sostenitori della mole sono decisamente sulla difensiva. In quegli anni presiedeva il C.C.U. il chimico-fisico de Boer, senza la cui autorità forse la mole sarebbe stata ancora mantenuta in lista d’attesa. De Boer introducendo la discussione nel 1969 riconobbe che: “la maggior parte dei fisici forse non si rendono conto con sufficiente esattezza del significato fisico della mole”, e aggiungeva che non “si può pensare che la quantità di sostanza possa misurarsi in unità di massa”.^[31] Decisamente più appassionato era stato l’intervento di un altro chimico-fisico, l’inglese Mc Glashan: “la mole, che trae la sua origine dal vecchio concetto degli equivalenti chimici [...] non può essere rimpiazzata né da un numero, né da una massa [...]. Sarebbe particolarmente nefasto ricondurre ad un numero puro la grandezza alla quale corrisponde la mole. Infatti da più di un secolo i chimici hanno trattato la mole come un’unità indipendente”.^[32] Certamente non si può dire che la quantità di sostanza e la mole abbiano fatto un ingresso trionfale nella cittadella metrologica, tuttavia esse sono ormai da più di tre decenni al vertice del Sistema Internazionale di unità di misura, una posizione di eminenza che dovrebbe riportare i chimici alle loro responsabilità culturali, compresa la ‘questione filosofica’ evocata in sede di Comitato Internazionale dei Pesì e delle Misure.

5. Riepilogo e analisi

In questo lavoro abbiamo delineato la traccia di una storia di lunga durata, che – scegliendo riferimenti

normativi – potrebbe andare dai regolamenti doganali inglesi del Seicento alle risoluzioni dei metrologi del Novecento. Si tratta di non meno di tre secoli, esattamente quelli che hanno visto la crescita ininterrotta delle scienze sperimentali, e l’affermarsi stesso della chimica come disciplina autonoma dalla fisica e della medicina. Dato che temi della nostra ricerca sono il concetto (e l’uso) della quantità di sostanza, e cioè della grandezza fisica fondamentale della chimica, non c’è da stupirsi se la progressiva messa a fuoco dei problemi ad essa connessi abbia seguito da vicino lo sviluppo del nucleo teorico fondamentale della nostra scienza.

Come abbiamo sottolineato all’inizio dell’articolo la domanda primitiva a cui a livello analitico si è cercato (nei secoli!) di rispondere è stata: *quanta* sostanza attiva, o utile, o preziosa è contenuta nel campione in esame? Le risposte sono state a lungo concettualmente e operativamente molto diverse a seconda che si trattasse, ad esempio, di un distillato alcolico, di nitrato di potassio greggio o di una lega. Da questo punto di vista esemplari sono state le ricerche e le proposte di Baumé: qui abbiamo avuto, e abbiamo ancora, tante ‘scale’ diverse quante sono le sostanze in soluzione prese in considerazione. È interessante osservare che l’opera di Baumé si colloca sulla soglia di un nuovo modo di considerare le sostanze chimiche, non più isolatamente, una per una, ma attraverso una classificazione sempre più accurata: sali, acidi, basi ... Sono stati acidi e basi a costituire la prima rete di *equivalenti*, e qui va notato che l’assenza di qualsiasi opzione ontologica sulla natura microscopica delle sostanze chimiche accomunava scienziati dalle posizioni teoriche molto diverse come il riformatore Lavoisier e i flogisticanti come Cavendish e Priestley. Questa ‘neutralità’ ontologica fu violata clamorosamente da Dalton all’inizio dell’Ottocento con la sua proposta del concetto di *massa atomica relativa*, i cui referenti erano esplicitamente entità microscopiche di cui non era nota nessuna (altra) proprietà. Non si poteva dire: “l’atomo di carbonio è ...”, oppure “l’atomo di carbonio ha ...”, sostituendo ai puntini di sospensione qualcosa di sensato. Il coraggio conoscitivo di Dalton è indubbio. Il processo di affermazione ontologica de-

¹⁶ Stiamo leggendo il testo francese, dove di parla di *quantité de matière*.

¹⁷ In questo dubbio insistito affiora un certo qual imbarazzo, o forse addirittura disprezzo, per qualunque concetto che non sia strettamente fisico.^[28]

¹⁸ Corsivo aggiunto.^[29]

gli atomi all'interno della comunità dei chimici fu lento, malgrado successi notevoli come la legge di Dulong e Petit che si basa interamente sulle masse atomiche relative proposte da Dalton e diligentemente corrette e compilate da Berzelius. L'alternativa *equivalenti* vs. *atomi* fu superata solo con la riforma Cannizzariana, mezzo secolo esatto dopo la pubblicazione del primo volume del *New System of Chemistry* di Dalton.

La Convenzione del Metro fu messa a punto da una Commissione internazionale convocata nel 1870, e fu firmata a Parigi il 20 maggio 1875 dai plenipotenziari di 17 stati, fra cui l'Italia. Nel settembre 1889 la prima Conferenza Internazionale dei Pesi e delle Misure sanzionava l'adozione dei prototipi internazionali in platino iridio come campioni del metro e del kilogrammo. Queste date stabiliscono l'affermarsi a livello internazionale della metrologia, in particolare con la fondazione del Bureau International des Poids et Mesures voluto dalla Convenzione del Metro. Nel 1889, nella prima Conferenza vennero date le definizioni ufficiali di metro e di kilogrammo; la definizione ufficiale di mole venne data nel quattordicesima Conferenza Internazionale nel 1971. Più di otto decenni separano le due date, e a nostro parere questo lunghissimo intervallo di tempo è un indice incontrovertibile dell'inerzia filosofica ed epistemologica della comunità internazionale dei chimici. In questo caso non è possibile invocare a scusante l'esistenza di gerarchie accademiche sfavorevoli o di un clima culturale avverso, perché proprio al momento della prima Conferenza e nei decenni successivi la chimica era ai vertici del successo scientifico e delle relative gerarchie accademiche, ed era considerata dall'opinione pubblica la fonte fondamentale del benessere economico, della sicurezza nazionale e della salute personale. Che piaccia o meno ai chimici, a partire da Galileo i fisici si sono sempre considerati gli eredi di Platone e della scienza greca, requisendo nel nome stesso della loro disciplina la *ὑπόθεσις* dei greci, un termine che possiamo far corrispondere abbastanza bene alla nostra [naturale]. [33] Testi importanti come quello di Villani indicano un per-

corso conoscitivo essenziale per comprendere diversi aspetti filosofici essenziali della chimica, fra i quali è cruciale la sua *autonomia* dalla fisica. Comunque sia, gli ottanta anni di ritardo rimangono, e se l'abulia filosofica ed epistemologica dei chimici può 'spiegarli', allora è questa abulia che va compresa e i chimici vanno curati.¹⁹

Infine, tornando alla vicenda storica e pur tenendo conto dell'esilità del materiale documentario che abbiamo richiamato, possiamo suddividere la storia della quantità di sostanza in tre fasi. La prima, precedente alla riforma di Lavoisier e alla teoria atomica di Dalton è di pura e semplice *frammentazione metodologica*. Una svolta irreversibile, e l'inaugurazione di una nuova fase, si ha appunto con il contributo di Dalton, che fonda la duplicità referenziale del linguaggio chimico moderno, permanentemente oscillante fra macroscopico e microscopico. Durata circa un secolo, è questa la fase dell'*unificazione conoscitiva*, che vede affermarsi un impegno ontologico sempre più spregiudicato.²⁰ È a conclusione di questa unificazione che viene proposta la mole, ma – attenzione! – senza nessun approfondimento della grandezza fisica che la mole misura. Tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento la mole viene sempre più utilizzata esplicitamente, e inizia così una terza fase di *pratica metrologica*, culminata con la sanzione ufficiale del 1971. Questa fase è tuttora in corso, e dovrebbe essere rinvigorita da una buona, auspicabile dose di *riflessione epistemologica*.

Bibliografia

- [1] Notizie e figura sono tratti da: F. Sherwood Taylor, *A History of Industrial Chemistry*, London: Heinemann, 1957, pp. 29-32.
- [2] *Ib.*, p. 156.
- [3] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. III, London: MacMillan, 1962, p. 91.
- [4] L. Cerruti, "Chemicals as Instruments. A Language Game", *Hyle*, 1998, **4**, 39-61, alla p. 50.
- [5] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. III, London: MacMillan, 1962, pp. 44-46.
- [6] *Ib.*, pp. 319-321.
- [7] *ib.* p. 305.
- [8] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. III, London: MacMillan, 1962, pp.

640-688.

- [9] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. III, London: MacMillan, 1962, pp. 132 e 155.
- [10] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. IV, London: MacMillan, 1962, pp. 153-166.
- [11] *Ib.*, p. 199.
- [12] A.-T. Petit, P.-L. Dulong, "Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur", *Annales de Chimie et de Physique*, **10**, pp. 395-413 (1819); il testo di una traduzione contemporanea, tratta da *Annals of Philosophy*, **14**, pp. 189-198 (1819), si trova nel bellissimo sito curato da Carmen Giunta, all'indirizzo: <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/petit.html>.
- [13] C. Gerhardt, "Sur la classification chimique des substances organiques", *Rev. Scient.* **10**, pp. 145-218 (1842); alla p. 149, corsivi nel testo originale.
- [14] *Ib.*, p. 157.
- [15] *Ib.*, p. 168.
- [16] C. Gerhardt, *Traité de Chimie Organique*, vol. IV, Paris: Didot, 1856, cit. alle pp. 566 e 581.
- [17] L. Cerruti, "Il luogo del Sunto", in: S. Cannizzaro, *Sunto di un corso di filosofia chimica*, ed. a cura di L. Cerruti, Palermo: Sellerio, 1991, pp. 73-282.18] S. Cannizzaro, "Sunto di un corso di Filosofia Chimica fatto nella R. Università di Genova", *Nuovo Cimento*, **7**, pp. 321-366 (1858); cit. alla p. 328, corsivo nel testo originale.
- [19] P. Drath, "Das Mol-Basiseinheit für die Grösse Stoffmenge", *PTB-Mitteilung*, **85**, pp. 44-46 (1975).
- [20] M.L. McGlashan, "Amount of Substance and the mole", *Metrologia*, **31**, pp. 447-455 (1994-95).
- [21] J.H. van't Hoff, "Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", *Z. phys. Chem.* **1**, pp. 481-508 (1887).
- [22] A. Horstmann, "Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen", *Ber.*, **14**, pp. 1242-1250 (1881).
- [23] W. Nernst, *Theoretische Chemie von Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik*, Stuttgart, Enke, 1893, p. 43; sec. ed. 1898, p. 43.
- [24] W. Ostwald, *Prinzipien der Chemie*, Leipzig, Akademische V., p. 197.
- [25] *Ib.*, p. 413.
- [26] *Ib.*, p. 421.
- [27] Comité International des Poids et Mesures, "Rapport du Comité Consultatif des Unités", *Procès-Verbaux C.I.P.M.*, **37**, pp. 110-115 (1969).
- [28] Comité International des Poids et Mesures, "Doit-on adopter une unité SI de quantité de matière?", *Procès-Verbaux C.I.P.M.*, **37**, pp. 108-109 (1969).
- [29] Comité International des Poids et Mesures, "Système International d'Unités: propositions à la 14e Conférence Générale", *Procès-Verbaux C.I.P.M.*, **38**, pp. 20-22 (1970).
- [30] "Sur la quantité de matière en tant qu'unité de base du SI", risoluzione adottata dalla Commissione "Symboles, terminologie et Unités" della IUPAC, 19-20 dicembre 1968, cit. da: M.L. McGlashan,

156 ¹⁹ La -2=@90K può essere intesa come *non-volontà*, e nei dizionari di medicina viene definita come "perdita o insufficienza della forza di volontà, dell'iniziativa o delle motivazioni", *Dizionario Medico Illustrato Dorland*, Milano: Stampa medica, 1985, *ad vocem*.
²⁰ Si pensi alla scandalosa 'chimica nello spazio' di vant'Hoff.

"Amount of Substance and the mole", *Metrologia*, **31**, pp. 447-455 (1994-95), alla p 452..

[31] Comité International des Poids et Mesures, "Rapport du Comité Consultatif

des Unités", *Procès-Verbaux C.I.P.M.*, **37**, pp. 110-115 (1969).

[32] Comité International des Poids et Mesures, "Doit-on adopter une unité SI de quantité de matière?", *Procès-Verbaux*

C.I.P.M., **37**, pp 108-109 (1969).

[33] G. Villani, *La Chiave del Mondo. Dalla filosofia alla scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Napoli: CUEN, 2001

DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO

POLIMERI CONDUTTORI

Riassunto

Lo studio dei polimeri conduttori è iniziato a partire dalla scoperta che un polimero dall'aspetto argenteo, il poliacetilene, poteva essere "drogato" esponendolo ai vapori di bromo o iodio ottenendo un aumento rilevante della conducibilità che lo faceva passare da semiconduttore a conduttore in uno stato che venne poi confermato essere di tipo metallico. Un polimero conduttore è un polimero organico che possiede proprietà elettriche, elettroniche ed ottiche mantenendo le proprietà meccaniche e la processabilità caratteristiche di un materiale polimerico convenzionale, permettendone l'impiego in varie applicazioni quali la schermatura di campi elettromagnetici, sensori, finestre intelligenti, elettrodi per batterie ricaricabili, display elettrochimici. In questo articolo vengono descritte la preparazione, la caratterizzazione e le proprietà di alcuni ICP come la polianilina ed il polipirrolo con particolare attenzione al loro meccanismo di conduzione e ad alcune interessanti applicazioni.

Abstract *The field of conducting polymers, more commonly known as a "synthetic metals", commenced in 1977 with the discovery that films of the silvery polymer, polyacetylene, could be "doped" by treatment with gaseous bromine or iodine with a concomitant increase in conductivity passing through the semiconductor regime to what was later confirmed to be the metallic state. A conducting polymer is an organic polymer that possesses the electrical, electronic, magnetic and optical properties of a*

GIACOMO RUGGERI*

metal while retaining the mechanical properties, processability, etc., commonly associated with a conventional polymer thus allowing their use in many applications as electromagnetic shielding, sensors, smart windows, electrodes for rechargeable batteries, electrochemical displays. In this paper the preparation, characterization and properties of ICP such as polyaniline and polypyrrole are presented with particular attention to their conductivity mechanism and description of some relevant application.

Il termine polimero rappresenta un gran numero di sostanze, sia di origine sintetica che naturale. Il punto di partenza del loro impiego da parte dell'uomo si perde nella storia. Comunque, lo sviluppo sintetico risale all'inizio del XX secolo su basi principalmente empiriche. Alla vigilia della seconda guerra mondiale i polimeri iniziarono ad essere prodotti massivamente ed i principi che riguardano questa classe di materiali iniziarono ad essere studiati più approfonditamente.

L'idea di associare le proprietà elettriche dei metalli alle proprietà meccaniche dei polimeri è nata all'incirca negli anni 50, mediante l'incorporazione in essi di cariche conduttrici (nero di fumo, fibre metalliche oppure fibre di carbonio), producendo i cosiddetti polimeri estrinsecamente conduttori o ECP (estrinseci poichè la carica conduttrice viene aggiunta dall'esterno). Recentemente, una altra classe di materiali conduttori, i polimeri intrinsecamente conduttori o ICP, sono stati studiati e grazie alle loro proprietà spe-

cifiche possono essere utilizzati in diverse applicazioni. Questi polimeri conducono la corrente elettrica senza la introduzione dall'esterno di cariche conduttrici.

La scoperta della proprietà di conduzione in polimeri.

Per molto tempo, i tentativi per ottenere un polimero conduttore sono stati frustrati. Soltando all'inizio della decade dei '70, una classe di polimeri fu preparata con significativa capacità di condurre elettricità, nonostante che l'idea che solidi organici potessero presentare alta conducibilità elettrica, comparabile a quella dei metalli, fosse stata proposta da più di mezzo secolo.

La scoperta dei polimeri conduttori ha avuto inizio accidentalmente nel laboratorio di Hideki Shirakawa dell'Istituto di Tecnologia di Tokyo, nel 1976. Nel tentativo di sintetizzare il poliacetilene (una polvere nera), uno studente di Shirakawa ha prodotto un film dall'aspetto argenteo lucido, simile ad un foglio di alluminio. Verificando la procedura sperimentale lo studente ha visto che aveva utilizzato una quantità di catalizzatore mille volte maggiore di quella necessaria. Nel 1977, Shirakawa, lavorando in collaborazione con McDiarmid e Heeger nella Università della Pennsylvania, ha verificato che dopo il drogaggio del poliacetilene con iodio, il film argenteo, flessibile, è diventato un foglio metallico di colore oro, la cui conducibilità elettrica era sensibilmente aumentata.

Nella decade degli '80, i ricercatori Narmann e Theophilou della BASF AG, Ludwigshafen, Germania, sono riusciti ad incrementare ulteriormente la conducibilità del poliacetilene. Usando un nuovo catalizzatore ed orientando il film per stiro, hanno ot-

* Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35 - Pisa